

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-080819  
(43)Date of publication of application : 19.03.2003

---

(51)Int.Cl. B41M 5/00  
B41J 2/01

---

(21)Application number : 2001-274987 (71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD  
(22)Date of filing : 11.09.2001 (72)Inventor : SUMIOKA KOICHI

---

(54) IMAGE FORMING METHOD FOR INK JET RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method for an ink jet recording material, the image preservability of which is improved under the condition that photograph-like texture and the lustrous properties of which are kept unchanged.

SOLUTION: In the image forming method for the ink jet recording material, after an image is formed on the ink jet recording material having at least one ink accepting layer on a support, a binder solution containing at least one kind of a hydrazine derivative is over-coated on the surface of the image.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-80819  
(P2003-80819A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル <sup>*</sup> (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	A 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	B 2 H 0 8 6
			1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-274987(P2001-274987)

(22) 出願日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 住岡 孝一

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

Fターム (参考) 2C056 EA04 EA13 EE17 HA44

2H086 BA05 BA15 BA17 BA31 BA33

BA38 BA41 BA46

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録材料の画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 フォトリソの質感と光沢性を維持しつつ、画像保存性が改良されたインクジェット記録用材料の画像形成方法を提供する。

【解決手段】 支持体上にインク受容層を少なくとも一層有するインクジェット記録材料に画像形成した後、その画像表面に少なくとも1種のヒドラジン誘導体を含有するバインダー溶液をオーバーコートすることを特徴とするインクジェット記録材料の画像形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上にインク受容層を少なくとも一層有するインクジェット記録材料に画像形成した後、その画像表面に少なくとも 1 種のヒドラジン誘導体を含有するバインダー溶液をオーバーコートすることを特徴とするインクジェット記録材料の画像形成方法。

【請求項 2】 前記バインダー溶液中に、さらに紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録材料の画像形成方法。

【請求項 3】 前記インク受容層が無機微粒子を含有している請求項 1 または 2 に記載のインクジェット記録材料の画像形成方法。

【請求項 4】 無機微粒子が、1 次粒径 30 nm 以下の気相法シリカもしくはアルミナ微粒子である請求項 3 記載のインクジェット記録材料の画像形成方法。

【請求項 5】 インク受容層が架橋剤で架橋されている請求項 1～4 いずれか記載のインクジェット記録材料の画像形成方法。

【請求項 6】 膜面 pH が 3～6 である請求項 1～5 いずれか記載のインクジェット記録材料の画像形成方法。

【請求項 7】 インク受容層がカチオン性化合物を含有する請求項 1～6 いずれか記載のインクジェット記録材料の画像形成方法。

【請求項 8】 支持体が耐水性支持体である請求項 1～7 いずれか記載のインクジェット記録材料の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録材料の画像形成方法に関し、更に詳しくは、フォトライクな高い光沢を有し、かつ印字後の保存性が改良されたインクジェット記録材料の画像形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上に非晶質シリカやアルミナ等の顔料とポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる多孔質のインク吸収層を設けてなる記録材料が知られている。

【0003】例えば、特開昭 55-51583 号、同 56-157 号、同 57-107879 号、同 57-107880 号、同 59-230787 号、同 62-160277 号、同 62-184879 号、同 62-183382 号、及び同 64-11877 号公報等に開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる記録材料が提案されている。

【0004】また、特公平 3-56552 号、特開平 2-188287 号、同 10-81064 号、同 10-119423 号、同 10-175365 号、同 10-19

3776 号、同 10-203006 号、同 10-217601 号、同 11-20300 号、同 11-20306 号、同 11-34481 号公報等には、気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと称す）を用いることが開示されている。この気相法シリカは、一次粒子の平均粒径が数 nm～数十 nm の超微粒子であり、高い光沢が得られるという特徴がある。さらに特開平 2-276671、同 3-251488、同 5-16517 号公報等には、アルミナ水和物を用いる記録材料が示されている。

【0005】近年、フォトライクの記録シートが要望される中、益々光沢性が重要視されてきており、ポリオレフィン樹脂被覆紙（紙の両面にポリエチレン等のポリオレフィン樹脂をラミネートしたもの）やポリエステルフィルム等の耐水性支持体上に気相法シリカやアルミナ等を主体とするインク受容層が塗設された記録材料が有利に用いられている。

【0006】しかしながら気相法シリカのような無機微粒子を用いた多孔質記録材料は、多孔質であるが故に、印字後の保管中に印字画像が変色しやすいという問題を有している。即ち、光や、特に大気中の微量ガスによる変退色が生じやすいという、大きな課題を抱えていた。加えて、耐水性支持体においては、従来から用いられてきた紙支持体と異なり、支持体自体にインク吸収能が全くないため、多孔質記録層の空隙率を高め、かつ塗布量も多くして、インク吸収能を確保する必要がある。このような設計の結果、上述した画像の変色問題が特に深刻となってきている。

【0007】このような変退色を抑え、印字画像の保存性を改良するという目標に対しては、従来より多数の提案がなされている。例えば、特開昭 57-74193 号、同 57-87988 号及び同 62-261478 号には紫外線吸収剤を用いる方法が、また、特開昭 57-74192 号、同 57-87989 号、同 60-72785 号、同 61-146591 号、同 61-154989 号、同 62-170381 号、同 62-61477 号、特開平 3-13376 号、同 7-314881 号、同 7-314882 号、同 8-25796 号、同 9-267544 号などには、酸化防止剤や退色防止剤を用いる方法が記載されている。しかしながら、これらの方法はいずれも、変退色防止効果が不十分であったり、あるいは防止効果があってもそれ自身が着色したり、記録色素を印字直後の時点で変色させたりするなどの悪影響が出るものが多く、十分な実用化レベルには到達していないのが現状である。

【0008】一方、印字後の画像表面に被覆層を設けて、その保護作用により画像保存性を改良するという技術も多数提案されており、例えば、特開平 8-118784 号には紫外線硬化樹脂を付与した後に紫外線を照射して保護層を形成する方法が、また特開平 8-1749

89号には熱可塑性樹脂層をオーバーコート層として熱転写する方法が、そして特開平8-252985号にはメタクリル酸メチルエステルを含有する透明フィルムを形成画像上に付与する方法が開示されている。また画像表面をラミネートにより保護する技術も公知であり、例えば特開平9-262971号に記載の方法などがある。しかしながらこれらの方法により得られる画像記録体は、前記ガス退色は改良されるものの、表面に実際の銀塩写真にはないポリマー保護層を有しているため、写真独特の質感を再現するという点で問題があった。

【0009】また特開2000-280601号には、画像記録層の上層に酸化防止剤を含有し、さらに紫外線吸収剤を含有する保護層を設けて耐光性を改良する技術が開示されているが、インク受容層に用いられる無機微粒子として気相法シリカに関する説明はなく、また酸化防止剤あるいは退色防止剤の具体例の中にヒドラジン誘導体は記載されていない。さらに特開2001-213044号には無機微粒子を含有した空隙層を有する記録材料に画像形成後、該画像表面を支持体に対して特定の数値以下の酸素透過率を有する被覆層により被覆するという技術および該記録材料中に前述のような酸化防止剤や退色防止剤などを含有させるという技術が開示されているが、ここでも退色防止剤の具体例としてヒドラジン誘導体の記載はない。以上のように、フォトライクを志向したインクジェット記録材料分野において、退色防止剤としてのヒドラジン誘導体と保護層との組み合わせによる画像保存性改良に関する知見は今までなかった。また前記の公知技術をもってしても、耐ガス性および耐光性といった画像保存性に関する諸課題を完全にクリアする方法は見出されておらず、さらなる改良が望まれていた。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、フォトライクな質感および光沢性を維持しつつ、かつ画像保存性が改良されたインクジェット記録用材料の画像形成方法を提供することにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、支持体上にインク受容層を少なくとも一層有するインクジェット記録材料に画像形成した後、その画像表面に少なくとも1種のヒドラジン誘導体を含有するバインダー溶液をオーバーコートすることを特徴とするインクジェット記録材料の画像形成方法によって達成された。そしてさらにこのバインダー溶液中に紫外線吸収剤を含有させる事によって、よりその効果が高まる。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェット記録材料は、少なくとも1層のインク受容層を有しており、該インク受容層は無機微粒子を主体に含有する、いわゆる空隙タイプであっても、水溶性ポリマーを主体に含有する

膨潤タイプであっても良い。本発明において好ましくは前者のタイプである。上記の空隙タイプは、皮膜中に形成された空隙にインクを吸収させるものであり、高いインク吸収性を発現させるためには空隙容量を高める必要がある。このため、支持体上には比較的多量の無機微粒子を塗布する必要があり、また、親水性バインダー量は空隙率を高めるために減量することが好ましい。

【0013】本発明に用いられる無機微粒子としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、合成シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、珪酸マグネシウム、リトボン、ゼオライト、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。これらの中で、合成シリカ、アルミナ微粒子（アルミナ、アルミナ水和物）が好ましく、特に気相法シリカ、アルミナ微粒子が好ましい。これらは単独でも、あるいは組み合わせて用いてもよい。特に気相法シリカとアルミナ微粒子の組み合わせにおいては、同一層に混合あるいは別々の層にして積層形態で用いることによって、画像濃度及び画像保存性の向上が図れる。

【0014】本発明に好ましく用いられる気相法シリカは、乾式法シリカとも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られている。気相法シリカは、日本アエロジル（株）からアエロジル、トクヤマ（株）からQSタイプとして市販されており入手することができる。一般的には気相法シリカは凝集して適度な空隙を有する二次粒子となっており、50～300nm程度の二次粒子になる超音波や高圧ホモジナイザー、対向衝突型ジェット粉砕機等で粉砕、分散させたものがインク吸収性と光沢性が良好であり好ましい。

【0015】本発明に好ましく用いられるアルミナ微粒子（アルミナ、及びアルミナ水和物）は、酸化アルミニウムやその含水物であり、結晶質でも非晶質でもよく、不定形や、球状、板状等の形態を有しているものが使用される。アルミナとしては酸化アルミニウムの $\gamma$ 型結晶である $\gamma$ -アルミナが好ましい。 $\gamma$ -アルミナは一次粒子を10nm程度まで小さくすることが可能であるが、通常は、数千から数万nmの二次粒子結晶を超音波や高圧ホモジナイザー、対向衝突型ジェット粉砕機等で50～300nm程度まで粉砕したものが好ましく使用出来る。アルミナ水和物は $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  ( $n=1 \sim 3$ )の構成式で表される。 $n$ が1の場合がペーマイト構造のアルミナ水和物を表し、 $n$ が1より大きく3未満の場合が擬ペーマイト構造のアルミナ水和物を表す。アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミニウム塩のアルカリによる中和、

アルミン酸塩の加水分解等の公知の製造方法により得られる。

【0016】本発明の気相法シリカ、アルミナ、及びアルミナ水和物の一次粒子の平均粒径とは、分散された粒子の電子顕微鏡観察により一定面積内に存在する100個の粒子各々の投影面積に等しい円の直径を粒子の粒径として求めた。本発明で使用する気相法シリカの一次粒子の平均粒径は5～50nmであり、好ましくは5～30nmである。本発明のアルミナ、及びアルミナ水和物の一次粒子の平均粒径は10～50nmであり、好ましくは10～30nmである。

【0017】本発明において、記録層で使用する無機微粒子の量は8g/m<sup>2</sup>以上が好ましく、10～30g/m<sup>2</sup>の範囲がより好ましい。この範囲より少ないとインク吸収性が劣り、多いとインク受容層の強度が低下し、製造時や使用時に問題となりやすい。

【0018】本発明において、無機微粒子はインク受容層中に主たる割合、すなわちインク受容層の全固形分に対して無機微粒子を50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは65重量%以上含有することが好ましい。

【0019】本発明において、無機微粒子とともに用いられる親水性バインダーとしては、公知の各種バインダーを用いることができるが、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られる親水性バインダーが好ましく用いられる。親水性バインダーの使用に当たっては、親水性バインダーがインクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性バインダーが好ましく用いられる。特に好ましい親水性バインダーは完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

【0020】ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が80以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度200～5000のものが好ましい。

【0021】また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【0022】本発明は、上記親水性バインダーと共に架橋剤（硬膜剤）を用いることが好ましい。架橋剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス（2-クロロエチル尿素）、2-ヒドロキシ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジン、米国特許第3, 288, 775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第3, 635, 718号記載の如き

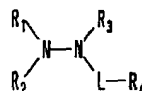
反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第2, 732, 316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3, 103, 437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3, 017, 280号、同2, 983, 611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3, 100, 704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3, 091, 537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアリデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機架橋剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、特にほう酸またはほう酸塩が好ましい。

【0023】本発明において、オーバーコートに用いられるバインダーとしては、乾燥後に透明な被膜が得られるものならば、公知の各種バインダーを用いることができるが、インク受容層との接着性および相溶性という観点から親水性バインダーが好ましい。具体的にはポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリビニルピロリドンなどが挙げられるが、うち好ましいものはポリビニルアルコール、ゼラチンであり、中でも特に前述のようなポリビニルアルコール類が好ましい。その好ましい塗布量は、0.05～4g/m<sup>2</sup>より好ましくは0.1～2g/m<sup>2</sup>である。これより少ないと耐ガス性改良効果が得られず、多いとオーバーコート液の液量も相対的に多くなって、塗布後の乾燥不良、光沢ムラなどの原因となって好ましくない。なおこのバインダー溶液中には、前記のような架橋剤を含有していてもよい。

【0024】本発明において、バインダー溶液中含有させるヒドラジン誘導体としては、例えば特開昭61-154989号、特願2001-128984号、同2001-245125号などに記載の化合物がある。うち好ましいものは、下記化1にて表される構造のものである。

【0025】

【化1】



【0026】化1の式中、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表す。また、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は互いに連結して環状構造になっていてもよい。うち好ましいものは、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>については脂肪族基であり、中でも炭素数4以下のアルキル基が好ましい。R<sub>3</sub>については水素原子、脂肪族基が好ましい。R<sub>3</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、ヒドラジノ基を表す。うち好ましいものは脂肪族基、アミノ基、ヒドラジノ基であり、中でも炭素数4以下のアルキル基およびアミノ基、ヒドラジノ基が好ましい。なお以上のR<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>については、当業界で周知の置換基により置換されても

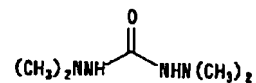
よいが、 $R_4$ のアミノ基については、炭素数6以下のアルキル基、アルコキシ基あるいはヒドロキシ基のいずれか1つで置換されているものが好ましい。同じくヒドラジノ基については、末端窒素原子が炭素数4以下のアルキル基2つで置換されているもの、またはカルボニル基、オキサリル基、スルホニル基、スルホキシ基、ホスホリル基、イミノメチレン基のいずれかで置換されているものが好ましい。そして以上述べたうち特に好ましいものは、 $R_1$ 、 $R_2$ についてはメチル基であり、 $R_3$ については水素原子、また $R_4$ については炭素数6以下のアルキル基、メトキシ基、ヒドロキシ基のいずれか1つで置換されたアミノ基、末端窒素原子が炭素数4以下のアルキル基2つで置換されたヒドラジノ基、またはカルボニル基で置換されたヒドラジノ基である。

【0027】 $L$ は、カルボニル基、オキサリル基、スルホニル基、スルホキシ基、ホスホリル基、イミノメチレン基を表す。うち好ましいものはカルボニル基、オキサリル基であり、そして特にカルボニル基が好ましい。以下に本発明で用いられるヒドラジン誘導体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

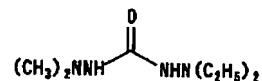
【0028】

【化2】

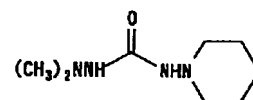
H1



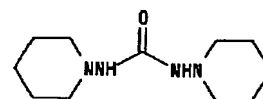
H2



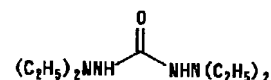
H3



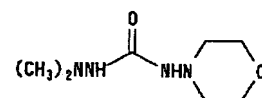
H4



H5



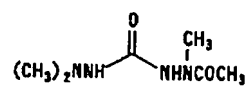
H6



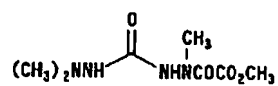
【0029】

【化3】

H7



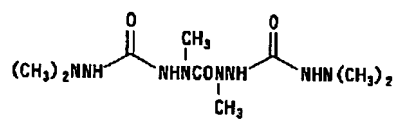
H8



H9



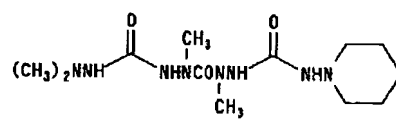
H10



H11



H12



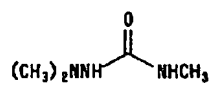
【0030】

【化4】

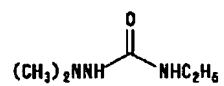
H13

【0031】

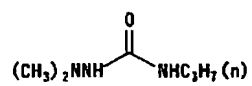
【化5】



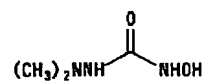
H14



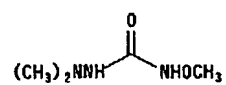
H15



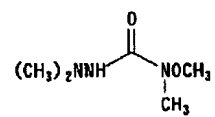
H16



H17



H18

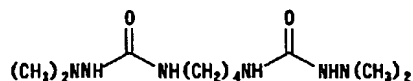




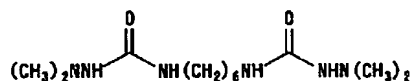
H19



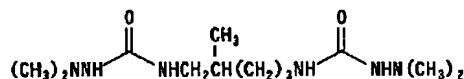
H20



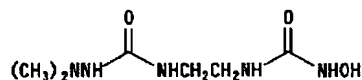
H21



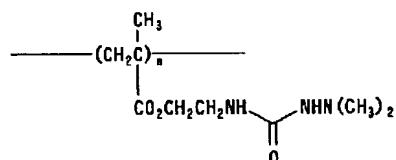
H22



H23



H24



【0032】本発明で用いられるヒドラジン誘導体の好ましい含有量は0.1～5 g/㎡より好ましくは0.2～2.5 g/㎡である。これらは単独あるいは複数を組み合わせて用いてもよく、またさらにその他のインクジェット分野で公知の酸化防止剤、退色防止剤などと組み合わせて用いてもよい。しかし前述のように、紫外線吸収剤と組み合わせることにより、特に耐光性がより向上する。

【0033】本発明でヒドラジン誘導体と組み合わせて用いられる紫外線吸収剤は、有機系化合物、無機系化合物のいずれでもよく、例えば特開2000-280601号明細書記載の化合物などが好ましい。その具体例としては、サリチル酸系（例えばフェニルサリシレート、p-tert.-ブチルフェニルサリシレートなど）、ベンゾフェノン系（例えば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-アルコキシベンゾフェノン類、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノンなど）、ベンゾトリアゾール系（例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-アルキルフェニル)ベン

ゾトリアゾール類、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジアルキルフェニル)ベンゾトリアゾール類、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジアルキルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール類など）、シアノアクリレート系（2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレートなど）などの有機系紫外線吸収剤、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化イットリウムなどの無機系紫外線吸収剤がある。うち特に好ましいものは、有効な吸収波長帯が幅広く、また吸光度も高いベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤である。これら紫外線吸収剤の好ましい含有量は0.1～5 g/㎡より好ましくは0.2～2.5 g/㎡である。

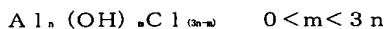
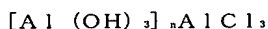
【0034】本発明の好ましい態様によれば、耐水性支持体上に、無機微粒子と組み合わせて、膜面pH3～6、好ましくはpH3～5.5のインク受容層を有するインクジェット記録材料の表面に画像形成した後、その画像表面に少なくとも1種のヒドラジン誘導体を含有するバインダー溶液をオーバーコートすることによって、

フォトライクな質感および光沢性を維持したまま、印字後の画像保存性を著しく改良することができる。

【0035】本発明の別の好ましい態様によれば、気相法シリカまたはアルミナ微粒子と組み合わせて、膜面pH3～6、好ましくはpH3～5、5のインク受容層にカチオン性化合物を含有させたインクジェット記録材料の表面に画像形成した後、その画像表面に少なくとも1種のヒドラジン誘導体を含有するバインダー溶液をオーバーコートすることによって、フォトライクな質感および光沢性を維持したまま、印字後の画像保存性を著しく改良することができる。また紫外線吸収剤を併用することによりさらにその効果が高まる。

【0036】本発明に用いられるカチオン性化合物としては、例えばカチオン性ポリマーや水溶性金属化合物が挙げられる。カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、アルキルアミン重合体、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-155088号、同60-11389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同62-198493号、同63-49478号、同63-115780号、同63-280681号、特開平1-40371号、同6-234268号、同7-125411号、同10-193776号公報等に記載された1～3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子量は、5,000以上が好ましく、更に5,000～10万程度が好ましい。これらのカチオン性ポリマーの使用量は無機微粒子に対して1～10重量%、好ましくは2～7重量%である。

【0037】本発明に用いられる水溶性金属化合物としては、例えば水溶性の多価金属塩が挙げられる。カルシウム、バリウム、マンガン、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、クロム、マグネシウム、タングステン、モリブデンから選ばれる金属の水溶性塩が挙げられる。具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム



【0041】これらのものは多木化学(株)よりポリ塩化アルミニウム(PAC)の名で水処理剤として、浅田化学(株)よりポリ水酸化アルミニウム(PaHo)の名で、また、(株)理研グリーンよりピュラケムWTの名で、また他のメーカーからも同様の目的を持って上市されており、各種グレードの物が容易に入手できる。本発明ではこれらの市販品をそのままでも使用できるが、pHが不適当に低い物もあり、その場合は適宜pHを調節して用いることも可能である。

【0042】本発明に用いられる周期表4A族元素を含

ム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅(II)ニ水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストりん酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリン酸n水和物等が挙げられる。

【0038】本発明において、特に水溶性アルミニウム化合物あるいは周期表4A族元素を含む水溶性化合物が好ましい。水溶性アルミニウム化合物は、例えば無機塩としては塩化アルミニウムまたはその水和物、硫酸アルミニウムまたはその水和物、アンモニウムミョウバン等が知られている。さらに、無機系の含アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物がある。特に、塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が好ましい。

【0039】前記塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記の一般式1、2又は3で示され、例えば $[Al_2(OH)_m]^{3+}$ 、 $[Al_3(OH)_6]^{4+}$ 、 $[Al_4(OH)_8]^{5+}$ 、 $[Al_{12}(OH)_{18}]^{3+}$ 、等のような塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定に含んでいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

【0040】

式1

式2

式3

水溶性化合物は水溶性で有れば特に制限はないがチタンまたはジルコニウムを含む水溶性化合物が好ましい。例えばチタンを含む水溶性化合物としては塩化チタン、硫酸チタンが、ジルコニウムを含む水溶性化合物としては酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩基性炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム・アンモニウム、炭酸ジルコニウム・カリウム、硫酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム化合物等が知られている。これらの化合物はpHが不適

当に低い物もあり、その場合は適宜pHを調節して用いることも可能である。本発明に於いて、水溶性とは常温常圧下で水に1重量%以上溶解することを目安とする。

【0043】本発明において、上記水溶性の金属化合物のインク受容層中の含有量は、無機微粒子に対して0.1～10重量%が好ましく、更に好ましくは1～5重量%である。

【0044】上記したカチオン性化合物は2種以上を併用することができる。例えば、カチオン性ポリマーと水溶性金属化合物を併用するのが好ましい。

【0045】本発明において、インク受容層の膜面pHは、J. TAPPI紙パルプ試験方法N0. 49に記載の方法に従って、蒸留水を用い、30秒後に測定した表面pHである。

【0046】インク受容層のpHは、塗布液の段階で調整するのが好ましいが、塗布液のpHと塗布乾燥された状態での膜面pHとは必ずしも一致しないため、塗布液と膜面pHとの関係を予め実験等によって求めておくことが所定の膜面pHにするために必要である。インク受容層塗布液のpHは、酸またはアルカリを適当に組み合わせで行われる。酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、酢酸、クエン酸、コハク酸等の有機酸が用いられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、アンモニア水、炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、または弱アルカリとして、酢酸ナトリウム等の弱酸のアルカリ金属塩が用いられる。

【0047】本発明のインク受容層は、更に皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することができる。そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が0.01重量%以下の疎水性高沸点有機溶媒（例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等）や重合体粒子（例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子）を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して10～50重量%の範囲で用いることができる。

【0048】本発明において、インク受容層に界面活性剤を添加することができる。用いられる界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系のいずれのタイプでもよく、また低分子のものでも高分子のものでもよい。1種もしくは2種以上界面活性剤をインク受容層塗液中に添加するが、2種以上の界面活性剤を組み合わせて使用する場合は、アニオン系のものとカチオン系のものとを組み合わせることは好ましくない。界面活性剤の添加量はインク受容層を構成するバインダー100gに対して0.001～5gが好ましく、より好ましくは0.01～3gである。

【0049】本発明において、インク受容層には更に、

着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0050】本発明に用いられる支持体としては耐水性支持体が好ましい。耐水性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、セロハン、セルロイド等のプラスチック樹脂フィルム、及び紙の両面にポリオレフィン樹脂をラミネートした樹脂被覆紙が挙げられる。本発明に用いられる耐水性支持体の厚みは、約50～300 $\mu$ m程度が好ましい。

【0051】本発明において好ましく用いられる樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

【0052】また、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は30～250g/㎡が好ましい。

【0053】樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、熔融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【0054】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせる加えるのが好ましい。

【0055】本発明において好ましく用いられる支持体

である樹脂被覆紙は、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂の場合は、加熱溶融した樹脂を流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、その両面が樹脂により被覆される。また、電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーター、ブレードコーターなど一般に用いられるコーターにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク受容層が塗布される面（表面）は、その用途に応じて光沢面、マット面などを有し、特に光沢面が優位に用いられる。裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことができる。また、樹脂被覆層の厚みとしては特に制限はないが、一般に5～50 $\mu$ mの厚みに表面または表裏両面にコーティングされる。

【0056】本発明における支持体には帯電防止性、搬送性、カール防止性などのために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤などを適宜組み合わせで含有せしめることができる。

【0057】本発明において、インク受容層の塗布方法は、特に限定されず、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドリップ方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式等がある。

【0058】本発明において、バインダー溶液を画像表面上にオーバーコートする方法は特に限定されず、上記のような各種コーティング方式あるいはエアスプレー、ペイントロール、はけなどで塗膜を付与することができる。また液性を適宜コントロールして、各種インクジェット方式でオーバーコートしてもよい。その際は均一な塗膜が得られればよいので、必ずしも極微小液滴である必要はなく、100ピコリットル以下の液滴であればよい。そしてこれら各種の方式で均一な塗膜を付与した後、室温あるいは加熱雰囲気下で適当な乾燥方法により乾燥すればよい。

【0059】本発明において、画像記録に用いられるインクは特に限定されず、いわゆる染料インクあるいは顔料インクのいずれでもかまわないが、特に前記変退色が起こりやすい染料インクで形成された画像に本発明の処理を行うことが好ましい。

【0060】本発明において、インクジェット記録材料には、少なくとも1つの無機微粒子を含有する層に加  
＜インク受容層組成＞

気相法シリカ（平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m<sup>2</sup>/g）100部  
ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重縮合物 3部

え、さらにインク吸収層、インク定着層、中間層、保護層等を設けてもよい。例えば、下層に水溶性ポリマー層を塗設したり、上層に膨潤層や多孔質層を塗設しても良い。特に下層の気相法シリカより少ない塗布量でアルミナ水和物の多孔質上層を設けることにより印字濃度が高く保存性に優れたインクジェット記録材料を得ることができる。

【0061】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。なお、部とは固形分重量部を意味する。

【0062】実施例1

広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP）と針葉樹晒サルファイトパルプ（NBSP）の1：1混合物をカナディアスタンダードフリーネスで300mlになるまで叩解し、パルプスラリーを調製した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマーを対パルプ0.5重量%、強度剤としてポリアクリルアミドを対パルプ1.0重量%、カチオン化澱粉を対パルプ2.0重量%、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂を対パルプ0.5重量%添加し、水で希釈して1%スラリーとした。このスラリーを長網抄紙機で坪量170g/m<sup>2</sup>になるように抄造し、乾燥調湿してポリオレフィン樹脂被覆紙の原紙とした。抄造した原紙に、密度0.918g/cm<sup>3</sup>の低密度ポリエチレン100重量%の樹脂に対して、10重量%のアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を320℃で熔融し、200m/分で厚さ35 $\mu$ mになるように押出コーティングし、微粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。もう一方の面には密度0.962g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレン樹脂70重量部と密度0.918の低密度ポリエチレン樹脂30重量部のブレンド樹脂組成物を同様に320℃で熔融し、厚さ30 $\mu$ mになるように押出コーティングし、粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。

【0063】上記ポリオレフィン樹脂被覆紙表面に高周波コロナ放電処理を施した後、下引き層をゼラチンが50mg/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して支持体を作成した。

【0064】気相法シリカとシャロールDC902Pを含む水溶液を高圧ホモジナイザーで分散し、ポリビニルアルコール等を加えて下記組成となるようなインク受容層塗液を調整し、気相法シリカの塗布量が固形分で18g/m<sup>2</sup>となるように塗布、乾燥してインクジェット記録シートを作成した。なお、インク受容層の膜面pHは4.0になるように調整した。

【0065】

(第一工業製薬(株)製、商品名シャロールDC902P)

ポリビニルアルコール 25部

(商品名:PVA235、(株)クレ製、ケン化度88%、平均重合度3500)

ほう酸 4部

塩基性ポリ水酸化アルミニウム(理研グリーン株製のピュラケMT) 2部

両性界面活性剤 0.3部

(商品名:SWAM AM-2150、日本サーファクタント製)

【0066】以上のように作成したインクジェット記録シートに、インクジェットプリンター(セイコーエプソン社製PM-800C)を用いて印字後、下記組成の各オーバーコート液をワイヤーバーで塗布、乾燥して試験サンプルとした。なお本発明のオーバーコート液中には、ヒドラジン誘導体:H1、H3、H16、H20、H21を含有させた。一方、比較化合物としてC1~C3を含有させたサンプルも作成した。

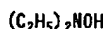
【0067】

【化6】

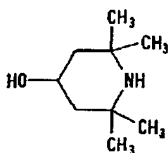
C1



C2



C3



【0068】<記録シート1>  
オーバーコートなし(ブランク)。

【0069】<記録シート2>

PVA235: 0.2 g/m<sup>2</sup>

【0070】<記録シート3>

写真用ゼラチン: 0.2 g/m<sup>2</sup>

【0071】<記録シート4>

PVA235: 0.2 g/m<sup>2</sup>、C1: 1.0 g/m<sup>2</sup>

【0072】<記録シート5>

PVA235: 0.2 g/m<sup>2</sup>、C2: 1.0 g/m<sup>2</sup>

【0073】<記録シート6>

PVA235: 0.2 g/m<sup>2</sup>、C3: 1.0 g/m<sup>2</sup>

【0074】<記録シート7>

PVA235: 0.2 g/m<sup>2</sup>、H1: 1.0 g/m<sup>2</sup>

【0075】<記録シート8>

写真用ゼラチン: 0.2 g/m<sup>2</sup>、H1: 1.0 g/m<sup>2</sup>

【0076】<記録シート9>

PVA235: 0.2 g/m<sup>2</sup>、H3: 1.0 g/m<sup>2</sup>

【0077】<記録シート10>

PVA235: 0.2 g/m<sup>2</sup>、H16: 1.0 g/m<sup>2</sup>

【0078】<記録シート11>

PVA235: 0.2 g/m<sup>2</sup>、H20: 1.0 g/m<sup>2</sup>

【0079】<記録シート12>

PVA235: 0.2 g/m<sup>2</sup>、H21: 1.0 g/m<sup>2</sup>

【0080】<記録シート13>

PVA235: 0.4 g/m<sup>2</sup>、H1: 1.0 g/m<sup>2</sup>

【0081】<記録シート14>

PVA235: 0.4 g/m<sup>2</sup>、H16: 1.0 g/m<sup>2</sup>

【0082】<記録シート15>

PVA235: 0.4 g/m<sup>2</sup>、H21: 1.0 g/m<sup>2</sup>

【0083】得られた各々のインクジェット記録シートについて、下記通り保存性(耐光性及び耐ガス性)、及び光沢度を評価した。その結果を表1に示す。

【0084】<耐光性>CYMKの各インク中、光退色が最も激しいマゼンタインクについて、アトラス社製サントレストCPS光退色試験機にて600W/m<sup>2</sup>で50時間照射という条件で強制試験を行った後、フレッシュ時の反射濃度1.0部分の画像残存率(照射後濃度/照射前の濃度)を求めた。

【0085】<耐ガス性>CYMKの各インク中、ガス退色が最も激しいシアンインクについて、オゾン暴露(20ppm、3時間)による強制試験を行った後、フレッシュ時の反射濃度1.0部分の画像残存率(照射後濃度/照射前の濃度)を求めた。

【0086】<光沢度>JIS P-8142(紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法)に記載の方法に従って測定した。

【0087】

【表1】

記録シート	保 存 性(%)		備考
	耐光性	耐ガス性	
1	67	60	比較
2	68	98	比較
3	67	97	比較
4	64	99	比較
5	67	98	比較
6	76	96	比較
7	92	99	本発明
8	91	99	本発明
9	91	98	本発明
10	93	99	本発明
11	92	99	本発明
12	91	99	本発明
13	91	100	本発明
14	92	100	本発明
15	91	99	本発明

【0088】光沢度はいずれの記録シートも60～65%で、高い光沢を示し、またオーバーコート層付与による質感の変化は観察されなかった。上記結果から明らかに、本発明によれば、フォトライクな質感および光沢を維持しつつ、耐光性と耐ガス性が同時に改良される。

#### 【0089】実施例2

実施例1で用いたPVA235の代わりにポリビニルアルコール：PVA140H（ケル製）を用いた以外は実施例1と同様に試験した結果、実施例1と同様の結果を得た。

#### 【0090】実施例3

実施例1に用いた気相法シリカを、平均一次粒径15nm、アスペクト比5の平板状の擬ベーマイトに代える以外は同様に試験した結果、実施例1と同様の結果を得た。

#### 【0091】実施例4

実施例1の支持体としてポリエステルフィルムを用いる以外は実施例1と同様に試験した結果、実施例1と同様の結果を得た。

#### 【0092】実施例5

実施例1で用いたオーバーコート液に、さらに紫外線吸収剤として2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェ

ニル）ベンゾトリアゾール：0.3gを含有させたもの（2A、4A～7A、9A～12A）、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン：0.3gを含有させたもの（2B、4B～7B、9B～12B）をワイヤーバーで塗布、乾燥したサンプルについて実施例1と同様に画像保存性の評価を行った。その結果を表2に示す。

#### 【0093】

【表2】

記録シート	保 存 性(%)		備考
	耐光性	耐ガス性	
1	66	60	比較
2A	68	98	比較
2B	67	97	比較
4A	64	99	比較
4B	63	99	比較
5A	68	98	比較
5B	67	98	比較
6A	77	96	比較
6B	75	96	比較
7A	95	99	本発明
7B	94	99	本発明
9A	95	99	本発明
9B	94	99	本発明
10A	96	99	本発明
10B	95	99	本発明
11A	95	99	本発明
11B	94	99	本発明
12A	96	99	本発明
12B	94	99	本発明

【0094】上記結果に示す通り、ヒドラジン誘導体と紫外線吸収剤を併用することにより、さらに耐光性が改良されることがわかる。

#### 【0095】

【発明の効果】本発明によれば、フォトライクの質感と光沢性を維持しつつ、かつ画像保存性の改良されたフォトライクなインクジェット記録材料の画像形成方法が得られる。